

15.11.99

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

63V

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 3月18日

REC'D 06 JAN 2000

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第073225号

WIPO PCT

出 願 人  
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

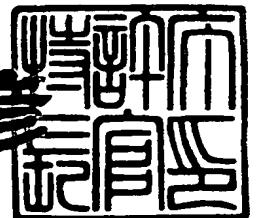
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3087696

【書類名】 特許願  
【整理番号】 OSK-4002  
【提出日】 平成11年 3月18日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 67/00  
C08K 3/00  
C08G 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2 - B 5 0 4

【氏名】 鈴木 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

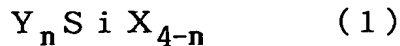
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアリレート樹脂組成物および製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアリレート樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリアリレート樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式 (1) :



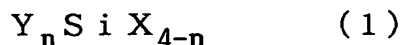
(ただし、n は 0 ~ 3 の整数であり、Y は、炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基、及び炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、X は加水分解性基および/または水酸基である。n 個の Y、4 - n 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。) で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚が 500 Å 以下である、ポリアリレート樹脂組成物。

【請求項 2】 シラン粘土複合体の最大層厚が 2000 Å 以下である、請求項 1 記載のポリアリレート樹脂組成物。

【請求項 3】 [N] 値が 30 以上である、請求項 1 又は 2 記載のポリアリレート樹脂組成物。

【請求項 4】 シラン粘土複合体の平均アスペクト比が 10 ~ 300 である、請求項 1 ~ 3 記載のポリアリレート樹脂組成物。

【請求項 5】 ポリアリレート樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリアリレート樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式 (1) :



(ただし、n は 0 ~ 3 の整数であり、Y は、炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基、及び炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、X は加水分解性基および/または水酸基である。n 個の Y、4 - n 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。) で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比が 10 ~ 300 であり、かつ [N] 値が 30 以上であるポリアリレート樹脂組成物。

【請求項 6】 (A) シラン粘土複合体と分散媒を含む粘土分散体を調製する工程、(B) ポリアリレート樹脂の重合性プレポリマーと粘土分散体とを混合する工程、(C) 重合性プレポリマーを重合する工程を、包含する請求項 1～5 記載のポリアリレート樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 工程 (A) で得られる粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔が、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔の 3 倍以上であることを特徴とする、請求項 6 記載のポリアリレート樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアリレート樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリアリレート樹脂組成物、および該樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアリレート樹脂は優れた耐熱性、透明性、耐衝撃性、寸法精度および耐候性を利用して、電気・電子、精密機械、自動車、食品・医療など、種々の分野で広く用いられている。中でも、カメラ、時計などの精密機械部品用途では更に高い剛性、寸法精度、低反り、表面平滑性が求められている。そのような目的から、無機フィラーの配合が行われてきた。無機フィラーの配合によって、剛性や寸法精度などは確かに改善されるものの十分ではなく、他の問題としてはポリアリレート樹脂の大きな特長である透明性、表面外観が損なわれ、比重が増加するなどの問題があった。こうした無機フィラーの配合における欠点は、一般に、該無機フィラーの分散不良や分散粒子のサイズが大きすぎることに起因するものと考えられている。

【0003】

無機フィラーの微分散化技術としては、(1) シラン系化合物などの有機金属化合物等が結合し、平均層厚が約 50 Å 以下かつ最大層厚が約 100 Å 以下である層状粒子等と樹脂マトリックスを含有する樹脂複合材料に関する発明 (国際公開第 95/06090 号、米国特許 5514734 号、国際公開第 93/041

18号、国際公開第93/11190号)、(2)熱可塑性樹脂中に平均層厚が25~1000Åでアスペクト比が20~300である層状ケイ酸塩が分散された樹脂組成物に関する発明(特開平9-124836号)が開示されている。

【0004】

上記(1)の発明では、カプロラクタムが共重合されたイソシアネートプロピルトリエトキシシラン他が結合したモンモリロナイトおよびナイロン6からなるナイロン6系複合材料の引張弾性率が単独のナイロン6に比べて改善されているが、決して十分なものではない。また、ナイロン6系複合材料は開示されているが、ナイロン6系での方法をポリアリレート樹脂に直接適用することによって、層状粒子が微分散化したポリアリレート樹脂複合材料とする事は困難であった。

【0005】

また、上記(2)の技術では、層状ケイ酸塩として膨潤性雲母を用い、水で膨潤化した膨潤性雲母またはキシレンで膨潤化したアルキルアンモニウム処理膨潤性雲母をポリブチレンテレフタレート等と2軸押出して得られる樹脂組成物の技術が開示されている。しかしながら、上記技術をポリアリレート樹脂に直接適用しても、層状ケイ酸塩は部分的に微分散化されてはいても不完全でかつ不均一であるため所望の物性を有するポリアリレート樹脂組成物を得ることができなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

一方、特開平9-118792号では、層状粒子を一枚一枚に分離して分子状に分散させた場合、層状粒子はラミネート構造を形成し、等方的な物性を発現しにくくなる事(粘土科学、30巻(2)、143~147(1990))、またそれ自体もともと高い弾性率を有する層状粒子が単位層に近い状態に分離されると歪曲し、本来期待するほどの弾性率が得られない事が指摘されている。

【0007】

また、本発明者らは、層状粒子を単位層に近い(単位層の層厚みは約10Å)非常に薄い板状の構造でポリアリレート樹脂中に含有せしめて複合材料を得、物

性評価を実施したところ、押出溶融混練等の方法で層状粒子を積層・凝集状態のままポリアリレート樹脂中に含有せしめたものと比較すれば改良されるが、その効果は決して十分なものではなかった。

#### 【0008】

従って、層状粒子を平均層厚が約50Å以下かつ最大層厚が約100Å以下というように単位層に近い状態で樹脂マトリックス中に分散せしめても、あるいは積層・凝集したままの状態で含有せしめても、何れの場合から、物性が十分に改良されたポリアリレート樹脂組成物を得ることは困難である。その様なポリアリレート樹脂組成物を得るためには、適した層厚を有する層状粒子を分散せしめる事が必須である。

#### 【0009】

しかし、その様な技術は未だ提供されていないのが現状であり、本発明の目的は、このような従来の問題を解決することにある。

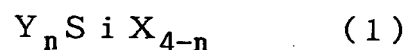
#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、膨潤性ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開し、1つの膨潤性ケイ酸塩の凝集粒子を非常に多数の極微小な薄板状の粒子に細分化して調製される薄板状のシラン粘土複合体が、ポリアリレート樹脂中に含有されることにより上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0011】

すなわち、本発明の第1は、ポリアリレート樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリアリレート樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：



(ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基および／または水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製

され、かつ樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚が500 Å以下である、ポリアリレート樹脂組成物に関する。

## 【0012】

好ましい実施態様としては、シラン粘土複合体の最大層厚が2000 Å以下である、前記記載のポリアリレート樹脂組成物に関する。

## 【0013】

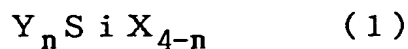
更に好ましい実施態様としては、[N] 値が30以上である、前記記載のポリアリレート樹脂組成物に関する。

## 【0014】

更に好ましい実施態様としては、シラン粘土複合体の平均アスペクト比が10～300である、前記記載のポリアリレート樹脂組成物に関する。

## 【0015】

本発明の第2は、ポリアリレート樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリアリレート樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：



(ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基および／または水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比が10～300であり、かつ[N] 値が30以上であるポリアリレート樹脂組成物に関する。

## 【0016】

本発明の第3は、(A) シラン粘土複合体と分散媒を含む粘土分散体を調製する工程、(B) ポリアリレート樹脂の重合性プレポリマーと粘土分散体とを混合する工程、(C) 重合性プレポリマーを重合する工程を、包含する前記記載のポリアリレート樹脂組成物の製造方法に関する。

## 【0017】

好ましい実施態様としては、工程(A)で得られる粘土分散体中のシラン粘土

複合体の底面間隔が、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔の3倍以上であることを特徴とする、前記記載のポリアリレート樹脂組成物の製造方法に関する。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

本発明で用いられるポリアリレート樹脂とは、芳香族ジカルボン酸化合物および／または芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分（以降、芳香族ジカルボン酸）、及びジフェノール化合物および／またはジフェノール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジフェノール成分（以降、ジフェノール）との反応により得られる公知のポリアリレート樹脂である。

## 【0019】

前記主成分とするとは、芳香族ジカルボン酸又はジフェノール中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。

## 【0020】

上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド等のようなハロゲン化物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリアリレート樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

## 【0021】



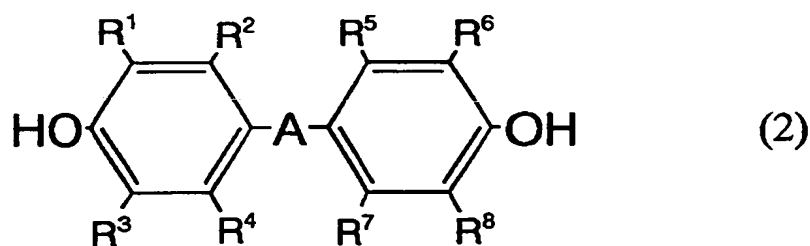
上記芳香族ジカルボン酸の中では、機械的特性や入手の容易性の点から、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0022】

また、上記のジフェノールとしては、下記一般式(2)

【0023】

【化1】



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数6～20のアルキリデン基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>はいずれも水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)で表されるビスフェノール化合物、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジブロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)

ル)スルフォン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、及びビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド等が挙げられ、これらの置換体や誘導体もまた使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、ポリアリレート樹脂の特徴を著しく低下させない程度の少量であるならば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のような脂環式グリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等(例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等)などを組み合わせて使用しても良い。

## 【0024】

前記ジフェノールの中では、取り扱い性および機械的特性等の点から、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)が好ましい。

## 【0025】

従って本発明で用いられるポリアリレート樹脂の具体例としては、上記芳香族ジカルボン酸およびジフェノールの反応から得られるポリアリレート樹脂であり、中でも機械的特性、コスト等の点から、テレフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の反応から得られるポリアリレート(例えばユニチカ(株)製、商品名:Uポリマー)、イソフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート(例えば、デュポン社製、商品名:アリロン)、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物およ

び2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得られるポリアリレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される芳香族ジカルボン酸および/またはジフェノールを2種以上用いて製造したポリアリレート樹脂が挙げられる。

【0026】

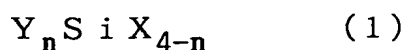
上記のポリアリレート樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものと及び/または分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

【0027】

ポリアリレート樹脂の分子量は、クロロホルムを用いて、25℃で測定した重量平均分子量(Mw)が25000~80000のものが望ましい。Mwが25000未満である場合、得られるポリアリレート樹脂組成物の機械的特性が低く、また、80000より大きい場合は成形性が低下する。

【0028】

本発明で用いられるシラン粘土複合体とは、膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)



(ただし、nは0~3の整数であり、Yは、炭素数1~25の炭化水素基、及び炭素数1~25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基および/または水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入されているものである。

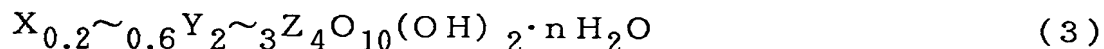
【0029】

上記の膨潤性ケイ酸塩は、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから成り、その例としては、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。膨潤性ケイ酸塩としてスメクタイト族粘土および膨潤性雲母を使用する場合が、本発明のポリアリレート樹脂組成物中

における膨潤性ケイ酸塩の分散性、入手の容易さ及び樹脂組成物の物性改善の点から好ましい。

【0030】

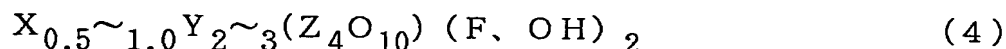
前記のス멕タイト族粘土は下記一般式 (3)



(ただし、XはK、Na、 $1/2Ca$ 、及び $1/2Mg$ から成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、 $H_2O$ は層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該ス멕タイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導體、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記ス멕タイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10~17Åであり、凝集状態でのス멕タイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å~1000000Åである。

【0031】

また、前記の膨潤性雲母は下記一般式 (4)

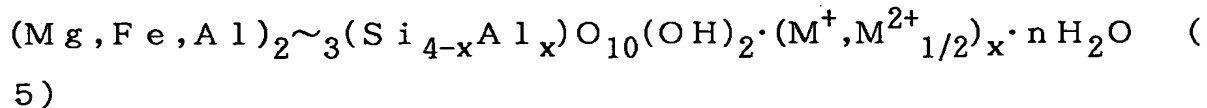


(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導體、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17

Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000Åである。

【0032】

上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(5)



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x=0.6 \sim 0.9$ 、 $n=3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライトの初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態でのバーミキュライトの平均粒径は約1000~5000000Åである。

【0033】

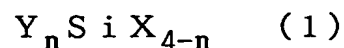
膨潤性ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、本発明のポリアリレート樹脂組成物中での分散性、入手の容易さ及び樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【0034】

膨潤性ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

【0035】

膨潤性ケイ酸塩に導入されるシラン系化合物とは、通常一般に用いられる任意のものが使用され得、下記一般式(1)



で表されるものである。一般式(1)中のnは0~3の整数であり、Yは、置換基を有していても良い炭素数1~25の炭化水素基である。炭素数1~25の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の例としては、例えばエステル結合で結

合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。Xは加水分解性基および（または）水酸基であり、該加水分解性基の例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される1種以上である。

一般式(1)中、nまたは $4-n$ が2以上の場合、n個のYまたは $4-n$ 個のXはそれぞれ同種でも異種でも良い。

【0036】

本明細書において炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖（すなわち側鎖を有する）の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、および芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

【0037】

上記一般式(1)において、Yが炭素数1~25の炭化水素基である場合の例としては、デシルトリメトキシシランの様に直鎖長鎖アルキル基を有するもの、メチルトリメトキシシランの様に低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリメトキシシランの様に不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリメトキシシランの様に側鎖を有するアルキル基を有するもの、フェニルトリエトキシシランの様にフェニル基を有するもの、3-β-ナフチルプロピルトリメトキシシランの様にナフチル基を有するもの、及びp-ビニルベンジルトリメトキシシランの様にアラルキル基を有するものが挙げられる。Yが炭素数1~2

5の炭化水素基の中でも特にビニル基を有する基である場合の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、及びビニルトリアセトキシシランが挙げられる。Yがエステル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエーテル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン、及び2-エトキシエチルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエポキシ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがアミノ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、及び $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシル基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -(4-カルボキシフェニル)プロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yが末端にカルボニル基を有する基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -ユレイドプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがメルカプト基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルホン基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -フェニルスルホンプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルフィニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 $\gamma$ -フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -ニトロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -ニトロソプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトリル基で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -シアノエチルトリエトキシシランおよび $\gamma$ -シアノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがハロゲン原子で置換されている基である場合の例としては、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。前記以外にYが水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用し得る。その様な例としては、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキ

シランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基 ( $\text{SiOH}$ ) の形があり得る。

【0038】

上記のシラン系化合物の置換体、または誘導体もまた使用し得る。これらのシラン系化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて使用され得る。

【0039】

本発明で用いられるシラン粘土複合体の底面間隔は、導入されたシラン系化合物の存在により、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて拡大し得る。例えば、分散媒中に分散されて底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩は、シラン系化合物を導入しない場合、分散媒を除去すると再び層同士が凝集した状態に戻るが、本発明によれば、底面間隔を拡大した後にシラン系化合物を導入することによって、分散媒を除去した後も、得られるシラン粘土複合体は層同士が凝集することなく底面間隔が拡大された状態で存在し得る。シラン粘土複合体の底面間隔は膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて、1.3倍以上、好ましくは1.5倍以上、更に好ましくは1.7倍以上、特に好ましくは2倍以上拡大している。このように、シラン系化合物が導入されることにより、および底面間隔が拡大されることにより、シラン粘土複合体と樹脂との親和性を高めることができる。

【0040】

ここで、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入されている事は種々の方法で確認し得る。確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0041】

まず、テトラヒドロフランやクロロホルムなどの有機溶剤を用いてシラン粘土複合体を洗浄する事によって、単に吸着しているシラン系化合物を洗浄し除去する。洗浄後のシラン粘土複合体を乳鉢などで粉体状にしたのち十分に乾燥する。次いで、シラン粘土複合体を粉末状の臭化カリウム ( $\text{KBr}$ ) 等のような窓材質と所定の比率で十分に混合して加圧錠剤化し、フーリエ変換 (FT) - IRを用い、透過法等により、シラン系化合物に由来する吸収帯を測定する。より正確に測定することが所望される場合、あるいは導入されたシラン系化合物量が少ない場合には、十分に乾燥した粉末状のシラン粘土複合体をそのまま拡散反射法 (D



R I F T) で測定することが望ましい。

【 0 0 4 2 】

また、シラン粘土複合体の底面間隔が膨潤性ケイ酸塩よりも拡大している事は、種々の方法で確認し得、確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

すなわち、上記と同様にして、吸着しているシラン系化合物を有機溶媒で洗浄してシラン粘土複合体から除去し、乾燥した後に、小角X線回折法 (SAXS) などで確認し得る。この方法では、粉末状のシラン粘土複合体の (0 0 1) 面に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、Braggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。同様に初期の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を測定し、この両者を比較することにより底面間隔の拡大を確認し得る。

【 0 0 4 4 】

前記のように、有機溶剤で洗浄した後に、添加したシラン系化合物に由来する吸収帯がF T - I R等で観測され、かつ底面間隔が原料の膨潤性ケイ酸塩よりも拡大していることをSAXS等で測定することにより、シラン粘土複合体が生成していることが判る。

【 0 0 4 5 】

本発明のポリアリレート樹脂組成物において、ポリアリレート樹脂 1 0 0 重量部に対するシラン粘土複合体の配合量が、代表的には 0 . 1 ~ 5 0 重量部、好ましくは 0 . 2 ~ 4 5 重量部、より好ましくは 0 . 3 ~ 4 0 重量部、更に好ましくは 0 . 4 ~ 3 5 重量部、特に好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 重量部となるように調製される。シラン粘土複合体の配合量が 0 . 1 重量部未満であると機械的特性、寸法精度、反りの改善効果が不充分となる場合があり、5 0 重量部を超えると透明性や表面平滑性が損なわれる傾向がある。

【 0 0 4 6 】

また、シラン粘土複合体に由来するポリアリレート樹脂組成物の灰分率が、代表的には 0 . 1 ~ 3 0 重量%、好ましくは 0 . 2 ~ 2 8 重量%、より好ましくは 0 . 3 ~ 2 5 重量%、更に好ましくは 0 . 4 ~ 2 3 重量%、特に好ましくは 0 . 5 ~

20重量%と成るように調製される。灰分率が0.1重量%未満であると機械的特性、寸法精度、反りの改善効果が不充分となる場合があり、30重量%を超えると透明性や表面平滑性が損なわれる傾向がある。

## 【0047】

本発明のポリアリレート樹脂組成物中で分散しているシラン粘土複合体の構造は、配合前の膨潤性ケイ酸塩が有していたような、層が多数積層した $\mu\text{m}$ サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、マトリックス樹脂と親和性を有するシラン系化合物が導入され、かつ初期の膨潤性ケイ酸塩に比べて底面間隔が拡大されたシラン粘土複合体を用いることによって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、シラン粘土複合体はポリアリレート樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、原料である膨潤性ケイ酸塩に比べて著しく増大する。この様な薄板状のシラン粘土複合体の分散状態は以下に述べるアスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数、最大層厚及び平均層厚で表現され得る。

## 【0048】

まず、平均アスペクト比を、樹脂中に分散したシラン粘土複合体の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すると、本発明のポリアリレート樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり、更に好ましくは20～300である。シラン粘土複合体の平均アスペクト比が10未満であると、本発明のポリアリレート樹脂組成物の機械的特性や寸法精度、反りへの改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

## 【0049】

また、[N] 値を、ポリアリレート樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ における、膨潤性ケイ酸塩の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、本発明のポリアリレート樹脂組成物におけるシラン粘土複合体の[N] 値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N] 値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらない

るので、1000より大きくする必要はない。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリアリレート樹脂組成物を約 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリアリレート樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

## 【0050】

また、平均層厚を、薄板状で分散したシラン粘土複合体の層厚みの数平均値であると定義すると、本発明のポリアリレート樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚の上限値は $500\text{\AA}$ 以下であり、好ましくは $450\text{\AA}$ 以下であり、より好ましくは $400\text{\AA}$ 以下である。平均層厚が $500\text{\AA}$ より大きいと、本発明のポリアリレート樹脂組成物の機械的特性や寸法精度、反りの改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限值は特に限定されないが、好ましくは $50\text{\AA}$ より大きく、より好ましくは $60\text{\AA}$ 以上であり、更に好ましくは $70\text{\AA}$ 以上である。

また、最大層厚を、本発明のポリアリレート樹脂組成物中に薄板状に分散したシラン粘土複合体の層厚みの最大値であると定義すると、シラン粘土複合体の最大層厚の上限値は、 $2000\text{\AA}$ 以下であり、好ましくは $1800\text{\AA}$ 以下であり、より好ましくは $1500\text{\AA}$ 以下である。最大層厚が $2000\text{\AA}$ より大きいと、本発明のポリアリレート樹脂組成物の機械的特性、寸法精度、反り、透明性、表面平滑性のバランスが損なわれる場合がある。シラン粘土複合体の最大層厚の下限值は特に限定されないが、好ましくは $100\text{\AA}$ より大きく、より好ましくは $150\text{\AA}$ 以上であり、更に好ましくは $200\text{\AA}$ 以上である。

## 【0051】

層厚および層長さは、本発明のポリアリレート樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出

成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

【0052】

すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 $\mu$ m～100 $\mu$ m厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上のシラン粘土複合体を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0053】

本発明のポリアリレート樹脂組成物の製造方法には特に制限はないが、例えば、(A)シラン粘土複合体と分散媒を含む粘土分散体を調製する工程、(B)ポリアリレート樹脂の重合性プレポリマーと上記の粘土分散体とを混合する工程、(C)重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法が好ましい。

【0054】

まず、工程(A)を詳細に述べる。工程(A)の中で、シラン粘土複合体は、例えば、膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させた後にシラン系化合物を添加する事により得られる。

【0055】

上記の分散媒とは、水、水と相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒を意味する。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げら

れる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

## 【0056】

膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させることは、該膨潤性ケイ酸塩を該分散媒中で十分に攪拌して分散させる事によりなし得る。拡大後の底面間隔は初期の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔に比べて、好ましくは3倍以上であり、より好ましくは4倍以上であり、特に好ましくは5倍以上である。上限値は特にない。ただし、底面間隔が約10倍以上に拡大すると、底面間隔の測定が困難になるが、この場合、膨潤性ケイ酸塩は実質的に単位層で存在する。

## 【0057】

ここで、本明細書において、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。底面間隔は小角X線回折法(SAXS)などで求めることが出来る。すなわち、分散媒と膨潤性ケイ酸塩を含む分散体におけるX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、該ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。

## 【0058】

膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を効率的に拡大させるためには、数千rpm以上で攪拌するか、以下に示す物理的な外力を加える方法が挙げられる。物理的な外力は、一般に行われるフィラーの湿式微粉碎方法を用いることによって加えられ得る。一般的なフィラーの湿式微粉碎方法としては、例えば、硬質粒子を利用する方法が挙げられる。この方法では、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩と任意の溶媒とを混合して攪拌し、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩との物理的な衝突によって、膨潤性ケイ酸塩を分離させる。通常用いられる硬質粒子はフィラー粉碎用ビーズであり、例えば、ガラスビーズまたはジルコニアビーズ等が挙げられる。これら粉碎用ビーズは、膨潤性ケイ酸塩の硬度、または攪拌機の材質を考慮して選択され、上述したガラスまたはジルコニアに限定されない。その粒径もまた、膨潤性ケイ酸塩のサイズなどを考慮して決定されるために一概に数値で限定されるものではないが、直径0.1~6.0mmの範囲にあるものが好ましい。ここで用いる溶媒

は特に限定されないが、例えば、上記の分散媒が好ましい。

【0059】

上記のように、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を拡大して、凝集状態であった層を劈開してばらばらにし、個々独立に存在させた後にシラン系化合物を添加して攪拌する。この様に、劈開された膨潤性ケイ酸塩の層の表面に該シラン系化合物を導入する事によってシラン粘土複合体が得られる。

【0060】

シラン系化合物の導入は、分散媒を用いる方法の場合は、底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩と分散媒を含む分散体中にシラン系化合物を添加して攪拌することにより行われ得る。攪拌の方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などを挙げることができる。シラン系化合物をより効率的に導入したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0061】

物理的外力を用いる方法の場合、膨潤性ケイ酸塩に物理的外力を加えながら（例えば、湿式粉碎しながら）そこにシラン系化合物を加えることによって、シラン系化合物を導入し得る。

【0062】

あるいは、物理的外力によって底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩を分散媒中に加え、上記の分散媒を用いる方法の場合と同様に、そこにシラン系化合物を

添加することによって、シラン系化合物を膨潤性ケイ酸塩に導入することもできる。

## 【0063】

膨潤性ケイ酸へのシラン系化合物の導入は、底面間隔が拡大した膨潤性ケイ酸塩の表面に存在する水酸基と、シラン系化合物の加水分解性基および（または）水酸基とが反応する事によって、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入され得る。

## 【0064】

膨潤性ケイ酸塩中に導入されたシラン系化合物がさらに水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、あるいはビニル基などの様な反応活性な官能基を有している場合、この様な反応活性基と反応できる化合物を更に添加して、この化合物をこの反応活性基と反応させることも可能である。この様にして膨潤性ケイ酸塩に導入されたシラン系化合物の官能基鎖の鎖長を長くしたり、極性を変えることができる。この場合、添加される化合物としては上記のシラン系化合物自体も用いられ得るが、それらに限定されることなく、目的に応じて任意の化合物が用いられ得、例えば、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、及び水酸基含有化合物等が挙げられる。

## 【0065】

反応は室温で充分に進行するが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるシラン系化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満であれば任意に設定されうる。

## 【0066】

シラン系化合物の使用量は、粘土分散体におけるシラン粘土複合体の分散性、シラン粘土複合体と樹脂との親和性、ポリアリレート樹脂組成物中でのシラン粘土複合体の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のシラン系化合物を併用し得る。従って、シラン系化合物の添加量は一概に数値で限定されるものではないが、膨潤性ケイ酸塩 100 重量部に対して、0.1 から 200 重量部であり、好ましくは 0.2 から 180 重量部

であり、より好ましくは0.3から160重量部であり、更に好ましくは0.4から140重量部であり、特に好ましくは0.5から120重量部である。シラン系化合物の量が0.1重量部未満であると得られるシラン粘土複合体の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、200重量部以上では効果が変わらないので、200重量部より多く添加する必要はない。

## 【0067】

粘土分散体の調製方法は特に限定されず、例えば、シラン粘土複合体を調製した際に得られる、分散媒とシラン粘土複合体を含む系をそのまま粘土分散体として用いる方法（直接法と称す：この場合は、シラン粘土複合体を調製する事が工程（A）となる）、または、シラン粘土複合体を調製した際に得られる、分散媒とシラン粘土複合体を含む系に、他の所望の分散媒を添加混合してから置換する事により、新たに加えた所望の分散媒とシラン粘土複合体から成る系を粘土分散体として用いる方法（置換法と称す）、あるいは、分散媒を乾燥除去して得られるシラン粘土複合体と所望の分散媒を十分に混合する方法（混合法と称す）等が挙げられる。シラン粘土複合体の分散性の点からは直接法および置換法が好ましいが、もちろん混合法も採用できる。

## 【0068】

尚、混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300（1/s）以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は500000（1/s）である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

## 【0069】

工程（A）で得られる粘土分散体に含まれるシラン粘土複合体は、膨潤性ケイ酸塩が有していたような初期の積層・凝集構造はほぼ完全に消失して薄板状に細分化するか、あるいは層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態となる。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、シラン粘土複合体が細分化して薄板状に成るためには、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の3倍以上が好ましく、4倍以上がより好ましく、5倍



以上更に好ましい。

【0070】

次に、工程（B）、すなわち、上記の粘土分散体およびポリアリレート樹脂の重合性プレポリマーとを混合する工程を行う。ここで、上記の重合性プレポリマーとは、重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意味する。ポリアリレート樹脂の重合性モノマーとは、上述した芳香族ジカルボン酸及び／又はジフェノールを意味する。また、ポリアリレート樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、溶融状態においてシラン粘土複合体を含む粘土分散体が十分に均一分散できる程度の溶融粘度となる分子量を有するものを意味する。

【0071】

上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されず、界面重合法、溶融重合法（アセテート法あるいはフェニルエステル法）の何れをも採用できるが、界面重合法による低重合体が好ましい。また、低重合体は、ポリアリレート樹脂を解重合することによっても得られる。

【0072】

粘土分散体と重合性プレポリマーとの混合の方法は特に限定されず、例えば、重合性プレポリマーに粘土分散体を予め混合する方法や、重合の途中、溶融状態または溶液にした重合性プレポリマーに粘土分散体を一括混合する方法や、連続・逐次的に添加・混合する方法が挙げられる。連続的に添加する場合、粘土分散体の添加速度は特に限定されないが重合性プレポリマー100重量部に対して、粘土分散体を0.01～10.0重量部／分、好ましくは0.03～8.0重量部／分、より好ましくは0.05～6.0重量部／分で連続的にまたは逐次的に添加する。

【0073】

そして工程（C）、すなわち、重合性プレポリマーを重合する工程を行い得る。重合方法は特に限定されず、通常一般に行われるポリアリレート樹脂の重合方法によってなし得るが、界面重合法が好ましく採用される。

【0074】

界面重合法では、アルカリ水溶液に溶解したジフェノールと、ハロゲン化炭化水素等の有機溶媒に溶解した芳香族ジカルボン酸クロライドとを、触媒の存在下に常温で反応させるが、上記アルカリ水溶液および有機溶媒の何れか一方または両方が、シラン粘土複合体が分散している粘土分散体である。あるいは、アルカリ水溶液に溶解したジフェノールとハロゲン化炭化水素等の有機溶媒に溶解した芳香族ジカルボン酸クロライドとの反応の任意の段階で、別に用意した粘土分散体を添加混合する方法も好ましく行われ得る。触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の単体・酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコール、フェノラートの他、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}$ 、有機チタン化合物、第4級アンモニウム塩等の1種または2種以上を添加して使用し得る。

## 【0075】

熔融重合法の中でアセテート法では、ジフェノールのアセチルエステルと芳香族ジカルボン酸を高温で反応させてポリアリレート樹脂を重合する際に、ポリアリレート樹脂が、シラン粘土複合体を含む粘土分散体を十分に均一分散できる程度の熔融粘度である任意の段階で、粘土分散体を逐次的に添加することで行われ得る。

## 【0076】

熔融重合法の中でフェニルエステル法では、ジフェノールと芳香族ジカルボン酸のフェニルエステルとを高温で反応させてポリアリレート樹脂を重合する際に、上記のアセテート法と同様に、粘土分散体を逐次的に添加することで行われ得る。

## 【0077】

工程(C)で得られるポリアリレート樹脂の分子量は、クロロホルム溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)において、25℃で測定した重量平均分子量 $M_w$ が、単分子量分散ポリスチレン換算で、15,000~80,000、好ましくは30,000~70,000である。

## 【0078】

本発明のポリアリレート樹脂組成物は以下に示す方法によっても製造され得る。

## 【0079】

まず、塩化メチレン、クロロホルムなどの、ポリアリレート樹脂の良溶媒と予め調製したシラン粘土複合体を十分に混合する。混合時の攪拌数等は上記の条件と同様であり、混合後のシラン粘土複合体の底面間隔は、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の3倍以上が好ましく、4倍以上がより好ましく、5倍以上更に好ましい。次いで、ポリアリレート樹脂を添加溶解させ、十分に混合した後に溶媒を除去する事によって、ポリアリレート樹脂組成物が得られる。

## 【0080】

本発明のポリアリレート樹脂組成物の機械的特性や寸法精度が優れ、反りが小さく、かつ、表面平滑性や透明性を損なわない理由は、ポリアリレート樹脂中にシラン粘土複合体が、多数の微小な薄板状粒子となって分散し、その分散状態の指標となるシラン粘土複合体の平均層厚、最大層厚、分散粒子数および平均アスペクト比が前述した範囲になっているためである。

## 【0081】

シラン粘土複合体の分散状態は、上記のポリアリレート樹脂組成物の製造方法における工程(A)および工程(B)から選ばれる1種以上の工程によって制御され得る。

## 【0082】

すなわち、例えば、工程(A)における直接法では、膨潤性ケイ酸塩を分散させる際の攪拌力や剪断力が一定であるならば、分散媒の種類、複数種の分散媒を用いる場合はその混合比率および混合の順番に伴って、膨潤性ケイ酸塩の膨潤・劈開の状態は変化する。例えば、膨潤性ケイ酸塩としてモンモリロナイトを用いた場合、分散媒が水のみでは、モンモリロナイトはほぼ単位層に近い状態にまで膨潤・劈開するので、その状態でアミノ基、メルカプト基またはニトリル基等の極性が高い基を有するシラン系化合物を反応させれば、ほぼ単位層厚のシラン粘土複合体が分散した分散体が調製される。一方、エタノール、テトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)やピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)等の極性溶媒と水との混合溶媒を分散媒とした場合や、

該極性溶媒にモンモリロナイトを分散させ次いで水を加える等した場合は、約数枚～約百数十枚程度の単位層が積層した状態に劈開、細分化する。その状態でシラン系化合物を反応させれば、ほぼ数枚～約百数十枚分の厚みを有するシラン粘土複合体が分散した分散体が調製される。それらの状態を保持するように、ポリアリレート樹脂組成物の製造方法における工程（B）および（C）を行う事によってシラン粘土複合体の分散状態を制御し得る。

## 【0083】

工程（A）における置換法（シラン粘土複合体の調製時に用いた分散媒を他の所望の分散媒と置換する方法）では、新たに加える分散媒の種類、複数種の分散媒を用いる場合はその混合比率および混合の順番によって、粘土分散体中でのシラン粘土複合体の分散状態は変化する。例えば、単位層状態のシラン粘土複合体を含有する水マトリックスの分散体に、シラン系化合物の官能基と親和性が低い極性溶媒を加えて水と置換すると、単位層状態であったシラン粘土複合体は約数枚～約数十枚が凝集し、積層化し得る。それらの状態を保持するように、ポリアリレート樹脂組成物の製造方法における工程（B）および（C）を行う事によってシラン粘土複合体の分散状態を制御し得る。

## 【0084】

また、工程（B）では、粘土分散体と混合される重合性プレポリマーの種類や分子量等でシラン粘土複合体の分散状態は変化する。それらの状態を保持するように、ポリアリレート樹脂組成物の製造方法における工程（C）を行う事によってシラン粘土複合体の分散状態を制御し得る。

## 【0085】

本発明のポリアリレート樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマー等の熱可塑性エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸

化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の樹脂、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド樹脂等の熱可塑性樹脂や、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、及びフェノールノボラック樹脂等の熱硬化性樹脂の単独または2種以上を組み合わせ使用し得る。

## 【0086】

更に、本発明のポリアリレート樹脂組成物には、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明のポリアリレート樹脂組成物は、射出成形や押出成形、熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。

## 【0087】

また、本発明のポリアリレート樹脂組成物は、透明性が維持されかつ機械的特性に優れるフィルムにも利用できる。そのような成形品やフィルムは外観、機械的特性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、精密機械部品、家庭日用品、包装・容器資材、電気磁気基材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

## 【0088】

本発明のポリアリレート樹脂組成物中ではシラン粘土複合体が非常に細かく、かつ薄い板状で均一分散していることから、透明性や表面平滑性を損なうことなく、また、比重を著しく増加させる事無く、機械的特性、寸法精度、反りを改善することができる。

## 【0089】

## 【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によっ

てなんら限定されるものではない。

【0090】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

- ・二塩化イソフタロイル：和光純薬（株）の二塩化イソフタロイル（和光規格品）（以降、IPCと称す）を用いた。
- ・二塩化テレフタロイル：和光純薬（株）の二塩化テレフタロイル（和光1級）（以降、TPCと称す）を用いた。
- ・ビスフェノールA：和光純薬（株）の2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパン（和光1級）（以降、ビスフェノールAと称す）を用いた。
- ・p-tert-ブチルフェノール：和光純薬（株）のp-tert-ブチルフェノール（和光1級）（以降、ptBPと称す）を用いた。
- ・塩化メチレン：和光純薬（株）の塩化メチレン（和光特級）（以降、塩化メチレンと称す）を用いた。
- ・膨潤性ケイ酸塩：クニミネ工業（株）のクニピアF（以降、クニピアFと称す、底面間隔=13 Å）、豊順洋行（株）のベンゲルHVP（以降、ベンゲルHVPと称す、底面間隔=13 Å）を用いた。
- ・γ-アミノプロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）のA-1110（以降、A1110と称す）を用いた。
- ・γ-（ポリオキシエチレン）プロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）のA-1230（以降、A1230と称す）を用いた。
- ・ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル：阪本薬品工業（株）のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（以降、PEGDGと称す）を用いた。
- ・ガラス繊維：日本電気硝子（株）のT-195H（以降、T195Hと称す）を用いた。

【0091】

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

(FT-IR)

シラン粘土複合体 1.0 g をテトラヒドロフラン (THF) 50 ml に添加し、24 時間攪拌して吸着しているシラン系化合物を洗浄・除去した後、遠心分離して上澄みを分離した。この洗浄操作を 3 回繰り返した。洗浄後、十分に乾燥したシラン粘土複合体約 1 mg と KBr 粉末約 200 mg とを乳鉢で十分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用の KBr ディスクを作製した。次いで赤外分光器 (島津製作所 (株)、8100M) を用いて透過法で測定した。検出器は液体窒素で冷却した MCT 検出器を用い、分解能は  $4\text{ cm}^{-1}$ 、スキャン回数は 100 回とした。

(分散状態の測定)

シラン粘土複合体に関しては、TEM を用いて以下のように行った。

【0092】

厚み 50 ~ 100  $\mu\text{m}$  の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡 (日本電子 JEM-1200EX) を用い、加速電圧 80 kV で倍率 4 万 ~ 100 万倍でシラン粘土複合体の分散状態を観察撮影した。TEM 写真において、100 個以上の分散粒子が存在する領域を選択し、粒子数 ([N] 値)、層厚および層長を、目盛り付きの定規を用いた手計測または、必要に応じてインタークエスト社の画像解析装置 PIA SIII を用いて処理する事により測定した。

平均アスペクト比は個々のシラン粘土複合体の層長と層厚の比の数平均値とした。

【0093】

[N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM 像上で、選択した領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を求める。これとは別に、シラン粘土複合体に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積  $100\text{ }\mu\text{m}^2$  に換算した値を [N] 値とした。

【0094】

平均層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の数平均値、最大層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の中で最大の値とした。

【0095】

分散粒子が大きく、TEM での観察が不適当である場合は、光学顕微鏡 (オリ

ンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて280～320℃で熔融させ、熔融状態のまま分散粒子の状態を測定した。

#### 【0096】

板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

（小角X線回折法（SAXS）による底面間隔の測定）

X線発生装置（理学電機（株）製、RU-200B）を用い、ターゲットCu K $\alpha$ 線、Niフィルター、電圧40kV、電流200mA、走査角 $2\theta = 0.2 \sim 16.0^\circ$ 、ステップ角 $= 0.02^\circ$ の測定条件で底面間隔を測定した。

#### 【0097】

底面間隔は、小角X線回折ピーク角値をBraggの式に代入して算出した。ただし、小角X線ピーク角値の確認が困難である場合は、層が十分に劈開して結晶性が実質的に消失したかあるいは、ピーク角値がおおよそ $0.8^\circ$ 以下である為に確認が困難であるとみなし、底面間隔の評価結果としては $>100\text{Å}$ とした。

（曲げ特性）

ポリアリレート樹脂組成物を乾燥（120℃、5時間）した。型締圧75tの射出成形機（東芝機械（株）製、IS-75E）を用い、樹脂温度320℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約 $10 \times 100 \times 6\text{mm}$ の試験片を作製した。得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を、ASTMD-790に従って測定した。

（寸法精度；異方性）

上記と同様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号ダンベル状試験片のMD方向とTD方向の線膨張係数の比率で異方性を評価した。比率が1に近いほど異方性が小さく、等方性である、すなわち寸法精度が優れていることを表す。



尚、線膨張係数は以下のようにして測定した。

【0098】

上記のダンベル状試験片の中心部分を約7mm×7mmに切り取り、セイコー電子（株）社製のSSC-5200およびTMA-120Cを用いて測定した。

（反り）

ポリアリレート樹脂組成物を乾燥（120℃、5時間）した後、型締圧75tの射出成形機（東芝機械（株）製、IS-75E）を用い、金型温度80℃、樹脂温度320℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に上記の平板状試験片を置き、反りの程度をみた。

（透明性）

透明性は、寸法精度の場合と同様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号ダンベル状試験片のヘーズ（曇価）で評価した。

【0099】

ヘーズの測定は、日本電色工業（株）製の濁度計NDH-Σ80を用い、JIS K7103に従って測定した。

（表面平滑性）

寸法精度の場合と同様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号ダンベル状試験片の中心線平均粗さで評価した。

【0100】

中心線表面粗さは、東京精密（株）製の表面粗さ計；surfcom1500Aを用いて測定した。

（GPC）

クロロホルム約6gに樹脂約4mgを溶解させた。0.5μmフィルター（PTFE製）で濾過した後、カラム温度40℃、キャリアー溶媒クロロホルム、流量1mL/分、インジェクション量10μLの条件で、WATERS製GPC用いて測定を行い、ポリスチレン換算にて重量平均分子量（Mw）を求めた。

（灰分率）

シラン粘土複合体に由来する、ポリアリレート樹脂組成物の灰分率は、JIS

K7052に準じて測定した。

(実施例1)

工程 (A)

3500gのイオン交換水と160gのクニピアFを、日本精機(株)製の湿式ミルを用いて5000rpm、5分間攪拌して混合した。その後、30gのA1110を加えてから更に、表1に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体を調製した。(シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、乾燥、粉碎したものをSAXSにより底面間隔を測定し、およびTHFで洗浄したもののFT-IRによりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った。結果は表1に示す。)

【0101】

【表1】

実施例		1	2	3	4	5
イオン交換水	g	3500	3500	3500	3500	3500
クニピアF	g	160	160	160		160
ベンゲルHVP	g				180	
A1110	g	30	15	20	30	30
A1230	g			20		
攪拌回転数	rpm	5000	5000	5000	5000	5000
攪拌時間	分	60	60	90	60	60
単離した粘土複合体の底面間隔	Å	25	22	20	25	25
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 メチレン基 エーテル基	1級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 メチレン基
PEGDG	g	30	15	0	30	30
攪拌回転数	rpm	5000	5000	—	5000	5000
攪拌時間	hr	30	30	—	30	30

次いで、30gのPEGDGを添加して、更に30分間攪拌を続けた後、乾燥粉末化した。

【0102】

分散媒として塩化メチレンを用いた。上記のシラン粘土複合体と塩化メチレン14000mLを高速攪拌機で十分(5000rpm×30分)に混合し、シラン粘土複合体と塩化メチレンを含有する粘土分散体を調製した。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、 $>100\text{Å}$ であった。

## 工程 (B)

窒素雰囲気下、上記の粘土分散体中に、945 g の IPC および 235 g の TPC を溶解・攪拌することによって、粘土分散体と芳香族ジカルボン酸化合物を含有する混合物を得た。該混合物は 5℃ に冷却した。

## 工程 (C)

窒素雰囲気下、14000 mL のイオン交換水中に、1280 g のビスフェノール A、41 g の p t B P、10 g の次亜硫酸ナトリウム、2870 mL の 5 N 水酸化ナトリウム水溶液を投入して十分に混合した後、5℃ に冷却してフェノール化合物のアルカリ水溶液を調製した。

## 【0103】

次いで、窒素雰囲気下、別に用意した反応容器中にイオン交換水 4000 mL および層間移動触媒であるベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 19 g を仕込み、5℃ に冷却した。

## 【0104】

前記の層間移動触媒を含む冷却した水溶液を 500～800 rpm で攪拌しながら、予め調製しておいた上記ビスフェノール A のアルカリ水溶液、工程 (B) で調整した粘土分散体と芳香族ジカルボン酸化合物を含有する混合物を、混合しながら、同時に約 30 分かけて連続的に添加し、そのまま 3 時間攪拌した。その後、中和、水洗脱塩、乾燥を行うことによって、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。結果は表 2 に示す。

## 【0105】

【表 2】

実施例			1	2	3	4	5	
工程 (A)	イオン交換水		g	3500	3500	3500	3500	実施例 1 において粘土分散体の代わりに塩化メチレンを用いて重合した P A R 樹脂と、実施例 1 の工程 (A) の方法で得た粘土分散体とを混合し、ついで塩化メチレンを乾燥した。
	クニピア F		g	160	160	160		
	ベンゲル HVP		g				180	
	A1110		g	30	15	20	30	
	A1230		g			20		
	PEGDG		g	30	15		30	
	塩化メチレン		mL	14000	14000	14000	14000	
	粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔		Å	>100	75	69	>100	
工程 (B)	重合性	IPC	g	945	945	945	945	
	プレポリマー	TPC	g	235	235	235	235	
工程 (C)	ビスフェノール A		g	1280	1280	1280	1280	
	ptBP		g	41	41	41	41	
	重合方法		—	界面重合				
Mw			—	58000	58500	57500	57500	58000
灰分率			wt%	6.71	6.70	6.71	7.52	6.73
平均層厚			Å	144	214	272	125	150
最大層厚			Å	478	635	780	450	482
分散粒子数 [N]			個 / wt%・100 μ <sup>2</sup>	93	86	63	135	87
平均アスペクト比			—	83	66	51	76	82
曲げ強度			MPa	122	116	112	115	120
曲げ弾性率			MPa	4050	3850	3520	3780	4030
反り			—	小	小	小	小	小
異方性(*1)			—	0.998	0.989	0.976	0.998	0.996
中心線平均粗さ			nm	22	40	65	21	22
透明性(濁度)			%	5.3	5.6	8.5	4.8	5.3

(\*1) MD 方向の線膨張係数 / TD 方向の線膨張係数

## (実施例 2)

## 工程 (A)

A1110 の量を 15 g とし、PEGDG の量を 15 g とした以外は、実施例 1 と同様に粘土分散体を調製した。結果は表 1 に示す。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、75 Å であった。

## 工程 (B)、(C)

実施例 1 と同様に行い、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。結果は表 2 に示す。

## (実施例 3)

## 工程 (A)

A1110の量を20gとし、PEGDGの代わりに20gのA1230（予め、PH3.0で加水分解した）を用いた以外は、実施例1と同様に粘土分散体を調製した。結果は表1に示す。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、69Åであった。

工程（B）、（C）

実施例1と同様に行い、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示す。

（実施例4）

工程（A）

クニピアFの代わりに、180gのベンゲルHVPを用いた以外は実施例1と同様に粘土分散体を調製した。結果は表1に示す。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、>100Åであった。

工程（B）、（C）

実施例1と同様に行い、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示す。

（実施例5）

粘土分散体の代わりに塩化メチレンを用いた以外は、実施例1の工程（B）と（C）と同様の方法によってポリアリレート樹脂を重合した。

【0106】

上記ポリアリレート樹脂の重合とは別に、実施例1と同様に粘土分散体を調製した。結果は表1に示す。得られた粘土分散体に上記のポリアリレート樹脂2200gを徐々に添加・混合、乾燥することによってポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。結果は表2に示す。

（比較例1）

実施例5と同様の方法でポリアリレート樹脂を得、評価した。結果は表3に示す。

【0107】

【表 3】

比較例		1	2	3	4	5
イオン交換水	g				768	
クニピアF	g		160	160	256	
A1110	g			30		
PEGDG	g			30		
塩化メチレン	mL	14000	14000	14000		
重合性 ポリマー	IPC	g	945	945		
	TPC	g	235	235		
ビスフェノールA	g	1280	1280	1280		
ptBP	g	41	41	41		
PAR	g				3700	2200
ガラス繊維T195H	g					240
製造方法	—	界面重合			熔融混練	
Mw	—	5800	58500	57500	56000	57500
灰分率	wt%	0.00	6.70	6.70	6.50	9.84
平均層厚	A	未測定	3.2万	3.5万	5200	未測定
最大層厚	A	"	90万	90万	8500	"
分散粒子数[N]	個/wt%・100 $\mu^2$	"	1	1	6	"
平均アスペクト比	—	"	1.5	1.5	5.3	"
曲げ強度	MPa	89	90	90	91	125
曲げ弾性率	MPa	2040	2080	2040	2090	4040
反り	—	小	中	中	中	大
異方性	—	0.998	0.998	0.998	0.997	0.113
中心線平均粗さ	nm	20	806	812	437	1506
透明性(濁度)	%	1.9	36.7	38.9	23.9	45.2

## (比較例 2)

160 g のクニピアFと14000 mLの塩化メチレンを高速攪拌機で5000 rpm、30分攪拌・混合した。粘土分散体の代わりに上記混合物を用いた以外は実施例1と同様にポリアリレート樹脂を重合し、評価した。結果は表3に示す。

## (比較例 3)

160 g のクニピアF、30 g のA1110および30 g のPEGDGを1時間、室温で直接混合する事によってクニピアFを処理した。シラン処理クニピアFの底面間隔は13 Åであった。シラン処理クニピアFと14000 mLの塩化メチレンを高速攪拌機で5000 rpm、30分攪拌・混合した。粘土分散体の代わりに上記混合物を用いた以外は実施例1と同様にポリアリレート樹脂を重合

し、評価した。結果は表3に示す。

(比較例4)

イオン交換水 768 g と 256 g のクニピアFとを超音波をかけて混合し、クニピアFを膨潤させた。

【0108】

2軸押出機(日本製鋼(株)、TEX44)を用い、温度 300~320℃、回転数 350 rpm の条件にて、実施例5と同様の方法で重合したポリアリレート樹脂 3700 g と上記混合物を熔融混練した。揮発する水分はベント口から減圧除去した。結果は表3に示す。

【0109】

(比較例5)

実施例5と同様の方法で重合したポリアリレート樹脂 2200 g および 240 g のガラス繊維 T195H を、比較例3と同条件にて熔融混練した。結果は表3に示す。

【0110】

【発明の効果】

ポリアリレート樹脂中で、膨潤性ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、1つの膨潤性ケイ酸塩の凝集粒子を、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化することによって、透明性や表面平滑性損なうことなく、剛性や低反りへの効果が効率的に得られるポリアリレート樹脂組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性や表面平滑性を損なわず異方性や反りを抑え、かつ剛性が改良されたポリアリレート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアリレート樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリアリレート樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式（1）：



（ただし、 $n$ は0～3の整数であり、 $Y$ は、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、 $X$ は加水分解性基および／または水酸基である。 $n$ 個の $Y$ 、 $4-n$ 個の $X$ は、それぞれ同種でも異種でもよい。）で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚が500 Å以下である、ポリアリレート樹脂組成物。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**